


BINDER FOR DIELECTRIC MATERIAL MOLDING**Publication number:** JP10259062 (A)**Publication date:** 1998-09-29**Inventor(s):** SASAKI MICHINOBU**Applicant(s):** TDK CORP**Classification:****- international:** C04B35/632; C08F2/18; C09J133/12; C04B35/63; C08F2/12; C09J133/06; (IPC1-7): C04B35/632; C08F2/18; C09J133/12**- European:****Application number:** JP19970063620 19970317**Priority number(s):** JP19970063620 19970317**Also published as:** JP3743588 (B2)**Abstract of JP 10259062 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject binder that is excellent in press-adhesion with heat and gives green sheets that resist to the collapse on adhesion by selecting as a binder for making slurry for green sheets by mixing together with ceramic particles and an organic solvent, a copolymer of a specific molecular weight and containing a prescribed alkyl methacrylate, alkyl acrylate and fatty acid.

SOLUTION: The binder is prepared from a 1-6C alkyl methacrylate, a 1-6C alkyl acrylate and a fatty acid, preferably from 55-90 wt.% of methyl methacrylate, 55-90 wt.% of butyl acrylate and the rest amount of acrylic acid and is a copolymer that has a number-average molecular weight M_n of 15,000-220,000, a weight-average molecular weight M_w of 75,000-800,000 where $M_w/M_n \approx 2.6-6.7$; The resultant green sheet is excellent in tensile strength and is suitable for production of condensers of high quality.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-259062

(43) 公開日 平成10年(1998) 9 月29日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号

C 0 4 B 35/632

C 0 8 F 2/18

C 0 9 J 133/12

F I

C 0 4 B 35/00

1 0 8

C 0 8 F 2/18

C 0 9 J 133/12

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-63620

(22) 出願日 平成 9 年(1997) 3 月17日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋 1 丁目13番 1 号

(72) 発明者 佐々木 理順

東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

ーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若田 勝一

(54) 【発明の名称】 誘電体材料成形用バインダー

(57) 【要約】

【課題】 コンデンサをグリーンシートの積層により製造する場合、グリーンシートの接着性が良好であって、加圧接着時のグリーンシートが圧壊せず、引張強度も高いものが得られるバインダーを提供する。

【解決手段】 バインダーが、炭素数 1～6 のアルキルメタクリレートと、炭素数 1～6 のアルキルアクリレートと、脂肪酸とを単量体とするコポリマーからなる。このバインダーとして用いるコポリマーは、数平均分子量 M_N が 15000～220000、重量平均分子量 M_W が 75000～800000 である。また、数平均分子量 M_N に対する重量平均分子量 M_W の比 M_W/M_N が 2.0～6.7 である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】セラミック粒子に対し、有機溶媒と共に混合してグリーンシート形成用のスラリーを作る誘電体材料成形用バインダーであって、

単量体が、炭素数1～6のアルキルメタクリレートと、炭素数1～6のアルキルアクリレートと、脂肪酸とからなり、

数平均分子量 M_n が15000～220000、重量平均分子量 M_w が75000～800000であり、かつ数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n が2.0～6.7のコポリマーであることを特徴とする誘電体材料成形用バインダー。

【請求項2】請求項1において、

前記バインダーのコポリマーが、メチルメタクリレート55～90重量%と、ブチルアクリレート10～45重量%と、残部のアクリル酸とからなることを特徴とする誘電体材料成形用バインダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、積層コンデンサ等を製造するため、誘電体材料を含むグリーンシートを脱脂、焼成してセラミックシートを作る場合に使用する誘電体材料成形用バインダーに関する。

【0002】

【従来の技術】積層セラミックコンデンサは、表面に電極を印刷したセラミックグリーンシートを積み重ねて焼成することにより製造される。コンデンサの各端縁部に交互に露出するように形成された内部電極は、露出端部の導電物質にて被覆されて全ての層の内部電極が接続される。これによってコンデンサの並列接続群が形成される。グリーンシートは、セラミック粒子に対し、有機溶剤と有機ポリマーでなるバインダーを加え、さらに必要に応じて可塑剤を加え混合して作られるスラリーをポリエステルフィルムまたはステンホイル等の支持体に塗布して得られる。

【0003】前記グリーンシートの厚みは従来のドクターブレード方式であれば、ブレードの隙間並びに支持体への塗布速さによって調整される。従来、グリーンシートのバインダーとして、特許第2500808等にも記載のように、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリアミド、ポリエチレンオキサ이드、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリルアミド、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、アクリレートとメタクリレートのコポリマー等が使用されている。

【0004】このようなポリマーからなるバインダーを混合して作られるスラリーの粘度は、グリーンシートの成形装置の技術的理由から、40～3000cps（ブ

ルックフィールド粘度計：NO. 1スピンドル/NO. 2スピンドル、100rpm/50rpm、25℃）の範囲にある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】スラリーはその粘度が上記粘度範囲内におさまるように、最も高い含有量のセラミックと、最も低い含有量のバインダーであることが、脱バインダー処理を容易にする等の点で好ましい。

【0006】また、バインダーは、グリーンシートとして成形された際に、薄いグリーンシートでありながら、複数枚積層し、加熱下で加圧接着が良好であること、その際に、グリーンシートが圧壊しないこと、グリーンシートの引張強度が高いこと、乾燥後支持体からのグリーンシートの剥離性が良好であることなどが要求される。

【0007】従来のバインダーのそのままでは、これらの要求を十分に満たすことができず、高強度のグリーンシートを得るには分子量を高くせざるを得ず、粘度が高過ぎたり、加熱加圧接着性が劣る等の問題が生じる。また、適当な粘度にするには、分子量を低くせざるを得ないが、非常に脆いグリーンシートになってしまう。

【0008】本発明は、上記問題点に鑑み、グリーンシートの接着性が良好であって、加圧接着時のグリーンシートが圧壊せず、引張強度も高いものが得られるバインダーを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、セラミック粒子に対し、有機溶媒と共に混合してグリーンシート形成用のスラリーを作る誘電体材料成形用バインダーであって、単量体が、炭素数1～6のアルキルメタクリレートと、炭素数1～6のアルキルアクリレートと、脂肪酸とからなり、数平均分子量 M_n が15000～220000、重量平均分子量 M_w が75000～800000であり、かつ数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n が2.0～6.7のコポリマーであることを特徴とする（請求項1）。

【0010】本発明において、数平均分子量が15000未満となるか、あるいは重量平均分子量が75000未満であると、グリーンシートの引張強度が低下し、グリーンシートが壊れやすくなる。一方、数平均分子量が220000を超えるかあるいは重量平均分子量が800000を超えると、引張強度は増大するものの、グリーンシートの接着性が悪くなる。

【0011】また、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n が2.0未満であると、引張強度が弱くなり、また、この比 M_w/M_n が6.7が以下であれば引張強度や圧破壊強度が確保できる。

【0012】アルキルメタクリレートやアルキルアクリレートとしては、炭素数は1～6程度のものが、前記の数平均分子量や重量平均分子量を得る上で好適である。特に好ましくは、前記バインダーは、メチルメタクリレ

ート55～90重量%と、ブチルアクリレート10～45重量%と、残部のアクリル酸とからなるものとする。ことがより好ましい(請求項2)。なお、有機酸としては、アクリル酸以外にマレイン酸やイタコン酸等を用いることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】表1に示す成分からなる塗料をボ

ールミル容器に入れ、ジルコニアボールと共に12時間混合してグリーンシート作製のセラミック入り組成物を製造した。この場合の有機ポリマーの単量体組成の割合は表2に示す通りとした。(以下余白)

【0014】

【表1】

成分		重量部
セラミック粒子	BaTiO ₃ 粒子	55.9
有機溶媒	塩化メチレン	22.4
	アセトン	13.3
	エチレングリコール	1.2
	ミネラルスピリット	3.3
可塑剤	ブチルベンジルフタレート	1.6
有機ポリマー		2.6
合計		100.0

【0015】

【表2】

試料NO.	有機ポリマー組成					積層条件(温度・加圧)			
						25℃		40℃	
	メチルアクリレート	ブチルアクリレート	アクリル酸	メチルメタクリレート	ブチルメタクリレート	25 kg/cm ²	50 kg/cm ²	25 kg/cm ²	50 kg/cm ²
1					100	×	×	×	△
2				100		×	×	×	×
3		10		90		△	○	△	○
4		14	1	85		○	○	○	○
5		45		55		△	○	○	○
6	15			85		×	△	×	△
7		39	1	60		○	○	○	○

【0016】このセラミック組成物から、厚さ30μmのグリーンシートを作製して90℃で3分乾燥後、50mm×50mmの基板に切り出し、25℃、40℃において、それぞれ25kg/cm²、50kg/cm²と圧力を変えて加熱加圧成形して積層物を得た。

【0017】表2において、試料1～3、5、6が比較例であり、試料4、7が本発明による実施例である。表2において、○印は接着性良好で完全に一体化した積層体を得られることを示し、△印は接着性がほぼ良好で各シートがほぼ完全に接着することを示し、×印は接着不良で積層体とならないことを示す。

【0018】また、比較例に相当する試料NO. 1、2

の組成は、アルキルメタクリレート単独(ブチルメタクリレート、メチルメタクリレート)ではあまり良好な接着性が得られない。

【0019】また、試料NO. 3、5の比較例と、本発明の実施例である試料NO. 4、7との対比から分かるように、ブチルアクリレートとメチルメタクリレートとだけでコポリマーを作るよりも、これらに脂肪酸であるアクリル酸を加えることにより、さらに良好な接着性が得られることが分かる。

【0020】また、メチルメタクリレート55～90重量%、ブチルアクリレート10～45重量%と残部アクリル酸からなるコポリマーが接着性が良好であることが

分かる。

【0021】次に、ポリマー組成を試料NO. 4、すなわちブチルアクリレート14重量%、アクリル酸1重量%、メチルメタクリレート85重量%の組成とし、分子量を表3の試料NO. 8～14に示すように変えた有機ポリマーを使用して、表1の成分塗料を作製した。そのグリーンシートの加熱加圧接着性を表3に示す。

【0022】また、試料NO. 8～14のグリーンシー

トを10mm×10mmの基板に切り出し、グリーンシートの引張強度および圧破壊強度を測定した。なお、圧破壊強度は、積層物作製のための加熱加圧成形時にグリーンシートが圧破壊するかどうかにより調べた。この結果も表3に示す。

【0023】

【表3】

試料NO.	分子量／比			積層条件（温度・加圧）				強度試験	
				25℃		40℃			
	M _N	M _w	M _w ／M _N	25 kg／cm ²	50 kg／cm ²	25 kg／cm ²	50 kg／cm ²	引張強度 kgf／cm ²	圧破壊 強度
8	15,000	75,000	5.0	○	○	○	○	9.8	壊れない
9	30,000	45,000	1.5	○	○	○	○	5.7	壊れる
10	45,000	90,000	2.0	○	○	○	○	11.7	壊れない
11	60,000	400,000	6.7	○	○	○	○	12.7	壊れない
12	150,000	400,000	2.7	○	○	○	○	15.0	壊れない
13	220,000	800,000	3.6	○	○	○	○	18.6	壊れない
14	240,000	900,000	3.75	×	△	△	○	20.6	壊れない

【0024】表3から分かるように、数平均分子量 M_N が小さい程引張強度が低下する傾向があり、試料NO. 8～14に示す15000以上の数平均分子量 M_N であれば、9.8kgf/cm²以上の引張強度が得られる。一方、試料NO. 14に示すように、数平均分子量 M_N が240000になると、積層における接着性が悪化するので、数平均分子量 M_N は220000以下とすることが好ましい。

【0025】また、試料NO. 8、9の対比から分かるように、重量平均分子量 M_w が75000 M_w 以上であると、圧破壊強度が確保され、グリーンシートが壊れないが、重量平均分子量 M_w が75000未満になると、圧破壊強度が小さくなる。一方、試料NO. 13、14から分かるように、重量平均分子量 M_w が800000を

超えると、引張強度は増大するものの、グリーンシートの接着性が悪くなる。

【0026】また、試料NO. 9に示すように、数平均分子量 M_N に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_N が2.0未満であると、引張強度が弱くなり、また、試料NO. 11に示すように、比 M_w/M_N が最大6.7であっても引張強度が確保できることが確かめられた。

【0027】

【発明の効果】本発明のバインダーによれば、複数枚グリーンシートを積層し、加熱圧着して積層する場合、接着性が良好で、しかも加圧接着時にグリーンシートが圧壊せず、また、引張強度も高いことから、高い品質のコンデンサを高い歩留で生産することができる。